

10/576694

## Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Dihydroxy-biphenylen

IAP15 Rec'd PCT/PTO 21 APR 2006

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-biphenyls durch oxidative Kupplung von zwei Phenolmolekülen, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweisen, mittels eines Peroxids in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C.

10 2,2'-Dihydroxy-biphenyle, wie 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethyl-biphenyl, können bekanntermaßen für die Herstellung von Bidentat-Phosphit-, Bidentat-Phosphonit- und Bidentat-Phosphinit-Liganden eingesetzt werden.

15 Bekanntermaßen können 2,2'-Dihydroxy-biphenyle durch oxidative Kupplung von zwei Phenolmolekülen, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweisen, mittels eines Peroxids in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C hergestellt werden.

20 So beschreibt US 6,077,979 die Herstellung von 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethyl-biphenyl durch oxidative Kupplung von zwei Molekülen 2,4-Dimethylphenol mittels Persulfat und katalytische aktiven Mengen an Eisen oder einer Eisen-Verbindung in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C.

25 Problematisch bei dieser Reaktion ist, dass sich bei der Umsetzung eine gummiartige, klebrige Masse bildet, die zu einer Belegung des Reaktors und der Reaktoreinbauten, wie Rührer, führt. Dies hat insbesondere bei der Durchführung in technischem Maßstab zur Folge, dass ein Wärmeaustausch und eine Durchmischung des Reaktionsgemisches kaum noch möglich ist, ein vollständiger Umsatz der Edukte nicht erzielt werden kann und zudem die Aufarbeitung des erhaltenen Produktgemisches außerordentlich erschwert wird.

30 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, dass die Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-biphenyls durch oxidative Kupplung von zwei Phenolmolekülen, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweisen, mittels eines Peroxids in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C und die Aufarbeitung des erhaltenen Produktgemisches auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise unter Vermeidung der genannten Nachteile ermöglicht.

35 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-biphenyls durch oxidative Kupplung von zwei Phenolmolekülen, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweisen, mittels eines Peroxids in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur

im Bereich von 0°C bis 100°C, dadurch gekennzeichnet, dass man die Herstellung in Gegenwart eines in Wasser unlöslichen Polymers, enthaltend

- a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus
- 5 b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente
- c) 0 bis 99,8 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische,

wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b) und c) zu 100 % addieren, durchführt, gefunden.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-biphenyls durch oxidative Kupplung von zwei Phenolmolekülen, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweisen, mittels eines Peroxids in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur 15 im Bereich von 0°C bis 100°C, dadurch gekennzeichnet, dass man die Herstellung in Gegenwart eines in Wasser unlöslichen Polymers, enthaltend

- a) 0 bis weniger als 100 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus
- b) 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente
- 20 c) 0 bis weniger als 100 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische
- d) 0 bis 100 Gew.-% mindestens eines N-Vinylamids einer aliphatischen Carbonsäure, oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe erhaltene Monomere
- 25 e) 0 bis 100 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltene Monomere

mit der Maßgabe, dass

30 der Gehalt an Verbindung d) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder  
der Gehalt an Verbindung e) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder  
der Gehalt sowohl an Verbindung d), als auch an Verbindung e) mehr als 0 Gew.-% beträgt,

35 wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b), c), d) und e) zu 100 % addieren,  
durchführt,  
gefunden.

40 Phenole, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweisen, sind allgemein bekannt und kommerziell verfügbar.

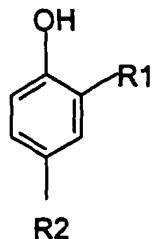
Die Herstellung einer der bevorzugten Ausgangsverbindungen 2,4-Dimethylphenol ist bekannt und die Verbindung kommerziell verfügbar.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Phenol, das in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweist, Phenol (Hydroxybenzol) einsetzen.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform kann man als Phenol, das in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweist, 2,3,5-Trimethylphenol einsetzen.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Phenol ein 2-Alkyl-Phenol, vorzugsweise ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylphenol, wie 2-Methyl-phenol, 2-Ethyl-phenol, 2-n-Propyl-phenol, 2-i-Propyl-phenol, 2-n-Butyl-phenol, 2-t-Butyl-phenol, 2-i-Butyl-phenol, insbesondere 2-Methyl-phenol oder 2-t-Butyl-phenol, einsetzen.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Phenol ein 2,4-Dialkyl-Phenol, vorzugsweise der Art



20 in der R1, R2 unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl oder i-Butyl bedeuten, wie 2,4-Dimethyl-phenol, 2-Methyl-4-ethyl-phenol, 2-Methyl-4-n-propyl-phenol, 2-Methyl-4-i-propyl-phenol, 2-Methyl-4-n-butyl-phenol, 2-Methyl-4-t-butyl-phenol, 2-Methyl-4-i-butyl-phenol, 2-Ethyl-4-methyl-phenol, 2,4-Diethyl-phenol, 2-Ethyl-4-n-propyl-phenol, 2-Ethyl-4-i-propyl-phenol, 2-Ethyl-4-n-butyl-phenol, 2-Ethyl-4-t-butyl-phenol, 2-Ethyl-4-i-butyl-phenol, 2-n-Propyl-4-methyl-phenol, 2-n-Propyl-4-ethyl-phenol, 2,4-Di-n-propyl-phenol, 2-n-Propyl-4-i-propyl-phenol, 2-n-Propyl-4-n-butyl-phenol, 2-n-Propyl-4-t-butyl-phenol, 2-n-Propyl-4-i-butyl-phenol, 2-i-Propyl-4-methyl-phenol, 2-i-Propyl-4-ethyl-phenol, 2-i-Propyl-4-n-propyl-phenol, 2,4-Di-i-propyl-phenol,

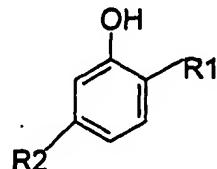
25 2-i-Propyl-4-n-butyl-phenol, 2-i-Propyl-4-t-butyl-phenol, 2-i-Propyl-4-i-butyl-phenol, 2-n-Butyl-4-methyl-phenol, 2-n-Butyl-4-ethyl-phenol, 2-n-Butyl-4-n-propyl-phenol, 2-n-Butyl-4-i-propyl-phenol, 2,4-Di-n-butyl-phenol, 2-n-Butyl-4-t-butyl-phenol, 2-n-Butyl-4-i-butyl-phenol, 2-t-Butyl-4-methyl-phenol, 2-t-Butyl-4-ethyl-phenol, 2-t-Butyl-4-n-propyl-phenol, 2-t-Butyl-4-i-propyl-phenol, 2-t-Butyl-4-n-butyl-phenol, 2,4-Di-t-Butyl-phenol, 2-t-Butyl-4-i-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-methyl-phenol, 2-i-Butyl-4-ethyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-propyl-phenol, 2-i-Butyl-4-i-propyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-t-butyl-phenol,

30 2-i-Butyl-4-i-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-methyl-phenol, 2-i-Butyl-4-ethyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-propyl-phenol, 2-i-Butyl-4-i-propyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-t-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-i-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-methyl-phenol, 2-i-Butyl-4-ethyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-propyl-phenol, 2-i-Butyl-4-i-propyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-t-butyl-phenol,

35 2-i-Butyl-4-i-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-methyl-phenol, 2-i-Butyl-4-ethyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-propyl-phenol, 2-i-Butyl-4-i-propyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-t-butyl-phenol,

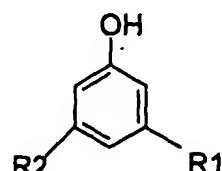
2,4-Di-i-butyl-phenol, insbesondere 2,4-Di-methyl-phenol oder 2,4-Di-t-butyl-phenol, insbesondere bevorzugt 2,4-Dimethyl-phenol, einsetzen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Phenol ein 2,5-Dialkyl-  
5 Phenol, vorzugsweise der Art



in der R1, R2 unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl  
10 oder i-Butyl bedeuten, wie 2,5-Dimethyl-phenol, 2-Methyl-5-ethyl-phenol, 2-Methyl-5-n-  
propyl-phenol, 2-Methyl-5-i-propyl-phenol, 2-Methyl-5-n-butyl-phenol, 2-Methyl-5-t-  
butyl-phenol, 2-Methyl-5-i-butyl-phenol, 2-Ethyl-5-methyl-phenol, 2,5-Diethyl-phenol, 2-  
Ethyl-5-n-propyl-phenol, 2-Ethyl-5-i-propyl-phenol, 2-Ethyl-5-n-butyl-phenol, 2-Ethyl-5-t-  
butyl-phenol, 2-Ethyl-5-i-butyl-phenol, 2-n-Propyl-5-methyl-phenol, 2-n-Propyl-5-ethyl-  
15 phenol, 2,5-Di-n-propyl-phenol, 2-n-Propyl-5-i-propyl-phenol, 2-n-Propyl-5-n-butyl-  
phenol, 2-n-Propyl-5-t-butyl-phenol, 2-n-Propyl-5-i-butyl-phenol, 2-i-Propyl-5-methyl-  
phenol, 2-i-Propyl-5-ethyl-phenol, 2-i-Propyl-5-n-propyl-phenol, 2,5-Di-i-propyl-phenol,  
2-i-Propyl-5-n-butyl-phenol, 2-i-Propyl-5-t-butyl-phenol, 2-i-Propyl-5-i-butyl-phenol, 2-n-  
Butyl-5-methyl-phenol, 2-n-Butyl-5-ethyl-phenol, 2-n-Butyl-5-n-propyl-phenol, 2-n-Butyl-  
20 5-i-propyl-phenol, 2,5-Di-n-butyl-phenol, 2-n-Butyl-5-t-butyl-phenol, 2-n-Butyl-5-i-butyl-  
phenol, 2-t-Butyl-5-methyl-phenol, 2-t-Butyl-5-ethyl-phenol, 2-t-Butyl-5-n-propyl-phenol,  
2-t-Butyl-5-i-propyl-phenol, 2-t-Butyl-5-n-butyl-phenol, 2,5-Di-t-Butyl-phenol, 2-t-Butyl-5-  
i-butyl-phenol, 2-i-Butyl-5-methyl-phenol, 2-i-Butyl-5-ethyl-phenol, 2-i-Butyl-5-n-propyl-  
phenol, 2-i-Butyl-5-i-propyl-phenol, 2-i-Butyl-5-n-butyl-phenol, 2-i-Butyl-5-t-butyl-phenol,  
25 2,5-Di-i-butyl-phenol, insbesondere 2-Isopropyl-5-methyl-phenol, einsetzen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Phenol ein 3,5-Dialkyl-  
Phenol, vorzugsweise der Art

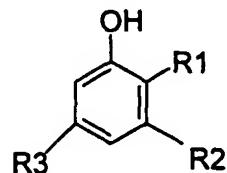


30

in der R1, R2 unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl  
oder i-Butyl bedeuten, wie 3,5-Dimethyl-phenol, 2-Methyl-5-ethyl-phenol, 3-Methyl-5-n-  
35 propyl-phenol, 3-Methyl-5-i-propyl-phenol, 3-Methyl-5-n-butyl-phenol, 3-Methyl-5-t-

butyl-phenol, 3-Methyl-5-i-butyl-phenol, 3-Ethyl-5-methyl-phenol, 3,5-Diethyl-phenol, 3-Ethyl-5-n-propyl-phenol, 3-Ethyl-5-i-propyl-phenol, 3-Ethyl-5-n-butyl-phenol, 3-Ethyl-5-t-butyl-phenol, 3-Ethyl-5-i-butyl-phenol, 3-n-Propyl-5-methyl-phenol, 3-n-Propyl-5-ethyl-phenol, 3,5-Di-n-propyl-phenol, 3-n-Propyl-5-i-propyl-phenol, 3-n-Propyl-5-n-butyl-phenol, 3-n-Propyl-5-t-butyl-phenol, 3-n-Propyl-5-i-butyl-phenol, 3-i-Propyl-5-methyl-phenol, 3-i-Propyl-5-ethyl-phenol, 3-i-Propyl-5-n-propyl-phenol, 3,5-Di-i-propyl-phenol, 3-i-Propyl-5-n-butyl-phenol, 3-i-Propyl-5-t-butyl-phenol, 3-i-Propyl-5-i-butyl-phenol, 3-n-Butyl-5-methyl-phenol, 3-n-Butyl-5-ethyl-phenol, 3-n-Butyl-5-n-propyl-phenol, 3-n-Butyl-5-i-propyl-phenol, 3,5-Di-n-butyl-phenol, 3-n-Butyl-5-t-butyl-phenol, 3-n-Butyl-5-i-butyl-phenol, 3-t-Butyl-5-methyl-phenol, 3-t-Butyl-5-ethyl-phenol, 3-t-Butyl-5-n-propyl-phenol, 3-t-Butyl-5-i-propyl-phenol, 3-t-Butyl-5-n-butyl-phenol, 3,5-Di-t-Butyl-phenol, 3-t-Butyl-5-i-butyl-phenol, 3-i-Butyl-5-methyl-phenol, 3-i-Butyl-5-ethyl-phenol, 3-i-Butyl-5-n-propyl-phenol, 3-i-Butyl-5-i-propyl-phenol, 3-i-Butyl-5-n-butyl-phenol, 3-i-Butyl-5-t-butyl-phenol, 3,5-Di-i-butyl-phenol, insbesondere 3,5-Di-methyl-phenol oder 3,5-Di-t-butyl-phenol, einsetzen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Phenol ein 2,3,5-Trialkyl-Phenol, vorzugsweise der Art



20

in der R1, R2, R3 unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl oder i-Butyl bedeuten, insbesondere 2,3,5-Trimethylphenol, einsetzen.

25

Besonders bevorzugt kommt der Einsatz von 2,4-Dimethyl-phenol als Phenol in Betracht. Erfindungsgemäß wird als 2,2'-Dihydroxybiphenyl 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-Tetramethyl-biphenyl erhalten.

30 Es können ebenfalls Gemische von Phenolen, insbesondere der genannten Phenole eingesetzt werden.

Vorteilhaft kommt der Einsatz nur eines Phenols in Betracht.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders vorteilhaft im Falle solcher Phenole, die bei der gewählten Umsetzungstemperatur flüssig vorliegen und deren durch Kuppelung entsprechend erhaltenes 2,2'-Dihydroxybiphenyl bei dieser Temperatur fest liegt.

Besonders bevorzugt kommt der Einsatz von 2,4-Dimethyl-phenol als Phenol in Betracht bei einer Umsetzung im Bereich von 20-50°C unter Erhalt von 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-Tetramethyl-biphenyl als 2,2'-Dihydroxybiphenyl.

- 5 Setzt man Phenole ein, die bei der gewählten Umsetzungstemperatur fest vorliegen, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Phenol in einem flüssigen Verdünnungsmittel, vorzugsweise einem organischen flüssigen Verdünnungsmittel, insbesondere Hexan, aufzulösen, zu der Mischung ein unlösliches Polymer, enthaltend
  - 10 a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus
  - b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente
  - c) 0 bis 99,8 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische,
- 15 wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b) und c) zu 100 % addieren, zuzugeben, das flüssige Verdünnungsmittel zu entfernen, vorzugsweise durch Destillation, und das erhaltene Produkt zu der Reaktionsmischung zur Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-biphenyls zu geben.
- 20 Setzt man Phenole ein, die bei der gewählten Umsetzungstemperatur fest vorliegen, so hat es sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, das Phenol in einem flüssigen Verdünnungsmittel, vorzugsweise einem organischen flüssigen Verdünnungsmittel, insbesondere Hexan, aufzulösen, zu der Mischung ein unlösliches Polymer, enthaltend
- 25 a) 0 bis weniger als 100 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus
- b) 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente
- c) 0 bis weniger als 100 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische
- d) 0 bis 100 Gew.-% mindestens eines Vinylamids einer aliphatischen Carbonsäure,
- 30 e) 0 bis 100 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe erhaltene Monomere
- f) 0 bis 100 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure oder deren Estergruppe erhaltene Monomere
- 35 mit der Maßgabe, dass  
der Gehalt an Verbindung d) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder  
der Gehalt an Verbindung e) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder  
der Gehalt sowohl an Verbindung d), als auch an Verbindung e) mehr als 0 Gew.-% beträgt,

wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b), c), d) und e) zu 100 % addieren,  
zuzugeben,  
das flüssige Verdünnungsmittel zu entfernen, vorzugsweise durch Destillation, und das  
5 erhaltene Produkt zu der Reaktionsmischung zur Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-  
biphenyls zu geben.

Erfindungsgemäß führt man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 100°C durch. In einer vorteilhaften Ausführungsform kommen Temperaturen von  
10 höchstens 50°C in Betracht. In einer vorteilhaften Ausführungsform kommen Temperaturen von mindestens 15°C in Betracht. Besonders bevorzugt führt man das Verfahren bei einer Temperatur im Bereich von 15°C bis 50°C durch.

Erfindungsgemäß führt man die Kupplungsreaktion mittels eines Peroxids durch.  
15 Als Peroxid kommt ein organisches, vorzugsweise anorganisches Peroxid in Betracht, wobei ein Peroxid oder Gemische von Peroxiden eingesetzt werden können.

Als organisches Peroxid kann man vorteilhaft eine Verbindung der Formel Formel  
(tert.-Butyl)-O-O-R mit R = H, tert.-Butyl oder deren Gemische, insbesondere Di-tert.-  
20 butyl-peroxid, einsetzen.

Als anorganisches Peroxid kann vorzugsweise ein Persulfat-Anion eingesetzt werden, insbesondere in Form eines Salzes, welches in Wasser eine mindestens geringe Löslichkeit aufweist. Bevorzugte Persulfate sind solche, die als Kation ein Ammonium-,  
25 Natrium-, Kalium-Kation oder deren Gemische enthalten. Demnach setzt man bevorzugt das Persulfat-Anion in Gegenwart eines Ammonium-, Natrium- oder Kalium-Kations ein.

Als anorganisches Peroxid kann Wasserstoffperoxid, insbesondere zusammen mit  
30 Persulfat-Anion, eingesetzt werden, vorzugsweise in einer wässrigen Lösung, enthaltend zwischen 3 und 55 Gew.-% Wasserstoffperoxid.

Zur Erzielung eines hohen Umsatzes ist theoretisch die Zugabe von 0,5 mol für die Kupplung reaktiven Peroxid-Einheiten pro mol Phenol erforderlich. Die Zugabe einer  
35 Menge von 0,5 bis 1,2 mol, insbesondere 0,6 bis 0,8 mol, für die Kupplung reaktiven Peroxid-Einheiten pro mol Phenol hat sich als vorteilhaft erwiesen.

Verfahren zur Herstellung solcher Peroxide sind an sich bekannt und die Peroxide kommerziell verfügbar.

40 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man die erfundungsgemäße Umsetzung in Gegenwart von als Katalysator geeigneten Mengen eines Metalls, vorzugsweise Eisen,

Cobalt, Kupfer, Mangan, Titan, Silber, Palladium, besonders bevorzugt Eisen, Kupfer, insbesondere Eisen, oder einer Verbindung eines solchen Metalls durchführen. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einem Metall ein Metall oder ein Gemisch mehrerer Metalle und unter einer Verbindung eines solchen Metalls eine oder mehrere

5 Verbindungen eines oder mehrerer Metalle verstanden.

Setzt man Eisen ein, so kann dies vorteilhaft in Form einer Eisen enthaltenden Legierung erfolgen, aus der in der Reaktionsmischung Eisen herausgelöst wird. Setzt man Eisen in Form einer Eisen-Verbindung ein, so kann das Eisen in 2- oder 3-wertiger

10 Form vorliegen. Hierbei kann das Eisen als organische oder vorzugsweise anorganische Verbindung, insbesondere als Salz, beispielsweise als Sulfat oder Chlorid, eingesetzt werden.

Es ist möglich, dass das in Wasser lösliche Polymer mit dem Metall bzw. der Metallverbindung Komplexe bildet. Diese Komplexbildung kann die Kupplungsreaktion positiv beeinflussen.

Die Menge an eingesetztem Eisen ist an sich nicht kritisch. Vorzugsweise kann man 0,01 mol Eisen/mol Phenol bis 0,10 mol Eisen/mol Phenol, insbesondere 0,02 bis 0,05 20 mol Eisen/pro mol Phenol, einsetzen.

Erfnungsgemäß führt man die Umsetzung in Gegenwart eines in Wasser unlöslichen Polymers, enthaltend

25 a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus  
b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente  
c) 0 bis 99,8 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische,  
wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b) und c) zu 100 % addieren,  
30 durch.

Dabei kann man als Vinylheterocyclus vorzugsweise mindestens ein N-Vinylactam oder mindestens ein N-Vinylamin oder deren Gemische einsetzen.

35 Als N-Vinylactam kommt vorteilhaft N-Vinylpyrrolidon (1-Vinyl-2-pyrrolidon), N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam oder deren Gemische in Betracht. Es können auch substituierte N-Vinylactame verwendet werden, wie sie in der US 3 878 310, Spalten 3-4, beschrieben sind. Solche substituierten N-Vinylactame sind z.B. N-Vinyl-40 substituierte Derivate der folgenden Lactame: 3,3-Dimethyl-2-pyrrolidon, 4,4-Dimethyl-2-pyrrolidon, 3,4-Dimethyl-2-pyrrolidon, 3-Ethyl-2-pyrrolidon, 3,5-Dimethyl-2-pyrrolidon, 3-Phenyl-2-pyrrolidon, 4-Acryl-2-pyrrolidon, 5-Ethyl-2-pyrrolidon, 3-

Methyl-2-pyrrolidon, 4-Methyl-2-pyrrolidon, 5-Methyl-2-pyrrolidon, 3,3,5-Trimethyl-2-pyrrolidon; 2-Piperidon, 5,5-Diethyl-2-piperidon, 5,6-Dimethyl-2-piperidon, 4-Ethyl-2-piperidon, 6-Ethyl-2-piperidon, 6-Ethyl-3-methyl-2-piperidon, 3-Methyl-2-piperidon, 4-Methyl-2-piperidon, 5-Methyl-2-piperidon, 6-methyl-2-piperidon; 2-Caprolactam, 3,6-Dimethyl-2-caprolactam, 4,6-Dimethyl-2-caprolactam, 7,7-Diethyl-2-caprolactam, 3-Ethyl-2-caprolactam, 5-Ethyl-2-caprolactam, 6-Ethyl-2-caprolactam, 7-Ethyl-2-caprolactam, 4-Ethyl-6-methyl-2-caprolactam, 6-Ethyl-4-methyl-2-caprolactam, 3-Methyl-2-caprolactam, 4-Methyl-2-caprolactam, 5-Methyl-2-caprolactam, 6-Methyl-2-caprolactam; 2-Oxazinidinon (siehe US 2 905 669 und 3 097 087), 5-Ethyl-2-oxazinidinon, 5-Phenyl-2-oxazinidinon, 4,5-Dimethyl-2-oxazinidinon, 5,5-Dimethyl-2-oxazinidinon, 2,5-Diphenyl-2-oxazinidinon, 2-Phenyl-4-oxothiazolidon, 2,2'-Diphenyl-4-oxothiazolidon, 2,2'-Dimethyl-4-oxothiazolidon; 2-Oxazolidinon (siehe US 2 905 690 und 2 891 058), 5-Methyl-2-oxazolidinon, 4-Methyl-2-oxazolidinon, 5-Ethyl-2-oxazolidinon, 4,5-Dimethyl-2-oxazolidinon, 2-Phenyl-2-oxazolidinon, 5-Butyl-2-oxazolidinon, 5-Propyl-2-oxazolidinon, 4,5-Diethyl-2-oxazolidinon; die 3-Morpholinone (siehe US 2 987 509), z.B. 5-Methyl-3-morpholinon, 5-Ethyl-3-morpholinon, 3,5-Dimethyl-3-morpholinon; 2-Piperazinone (siehe J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 1202); 3,3-Dimethyl-2-ketopiperazin, 3-Methyl-2-ketopiperazin; 4-Thiazolidon (siehe J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 578), 2-Methyl-4-thiazolidinon, 2-Phenyl-4-thiazolidinon, 2-Phenyl-4-thiazolidinon-dioxid; 2-Thiazolidon (siehe J. Chem. Soc. 1949, 2367), 3-Thiamorpholinon; 2-Pyrimidon (siehe z.B. J. Chem. Soc. 1959, 525); 2-Imidazolidone (siehe z.B. Ann. 1885, 232, 1222); N,N-Ethylen-thioharnstoffe (siehe z.B. J. Biol. Chem. 1946, 163, 761); Tetrahydro-(2H, 1, 3)-oxazin-3-one, (siehe z.B. US 2 940 971), und andere Lactame.

Als N-Vinylamin kann man vorzugsweise Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol oder deren Gemische einsetzen.

Als difunktionelle Vernetzerkomponente eignen sich Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte, nichtkonjugierte Doppelbindungen im Molekül enthalten. Bevorzugte Vernetzer sind N-N'-Dialkylenharnstoffe, außerdem Alkylenbisacrylamide sowie Alkylenglycoldiacrylate oder -dimethacrylate. Ebenso geeignet sind Triallylamin, und die in der US 3 878 310 in Spalte 6 sowie der DE-A 42 37 439 auf Seite 4, genannten Vernetzer. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise N,N'-Methylenbisacrylamid, N,N'-Acryloylethylendiamin, N,N'-Divinylethylenharnstoff, N,N'-Divinylpropylenharnstoff, die Alkylenglycoldiacrylate und -methacrylate, z.B. Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Diethylenglycoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglycoldi(meth)acrylat, höhermolekulare Polyethylenglycoldimethacrylate, 1,3- und 1,4-Butandioldiacrylate und -dimethacrylate, weiterhin divinylaromatische Verbindungen wie Divinylbenzol, Divinylethylbenzol, Divinylchlorbenzol, Divinyltoluol, Divinylnaphthalen, etc. Andere geeignete Vernetzer sind z.B. Vinylacrylat, Allyl(meth)acrylat, p-Iso-

propenylstyrol, Trivinylmeseat, Diallylmaleat, Divinylether, Divinyldioxan, 1,3- und  
 1,4-Divinyloxybutan, Trivinylcitrat, Divinyl-o-phenylenacetate, Vinylallylether,  
 Diethylienglycoldiallylether, Trivinylglycerylether, Divinylglycerylether, Pentaerythrit-  
 triallylether, Tetravinylpentaerythritylether, h-Exahydro-1,3,5-triacryl-s-triazin, Ethy-  
 5 liden-bis-3-(N-vinylpyrrolidon), N,N'-Divinylimidazolyl-(2,2')-butan, 1,1'-Bis(3,3'-  
 vinylbenzimidazolith-2-on)-1,4-butan, sowie Dimere des Vinylpyrrolidons (siehe US  
 3 252 995). Dabei steht die Schreibweise „...(meth)acrylat“ kurz für ...acrylat oder  
 ...methacrylat. Natürlich kann man auch Mischungen mehrerer Vernetzer verwenden.

10 Die difunktionelle Vernetzerkomponente kann auch *in situ* bei der Herstellung von Pop-  
 cornpolymeren hergestellt werden, wie dies in der US 5 286 826 beschrieben ist.

Als einfach ungesättigtes Styrolderivat eignen sich beispielsweise α-Methylstyrol, p-  
 Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinyltoluol, 1,1-Diphenylethylen oder  
 15 Mischungen davon.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man ein in Wasser unlösliches  
 Polymer, enthaltend

20 a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon als Vinylheterocyclus  
 b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente  
 c) 0 bis 99,8 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats  
 oder deren Gemische,  
 wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b) und c) zu 100 % addie-  
 25 ren,  
 einsetzen.

Solche Polymere und deren Herstellung sind an sich bekannt, beispielsweise aus DE-  
 A-199 20 944 , EP-A-0177812, EP-A-0088964, EP-A-0351363, WO 02/32544, EP-A-  
 30 1219349, EP-A-1234608, PCT-Anmeldung Nr. PCT/EP03/03439, EP-Anmeldung  
 Nr. 02027072.4.

Bevorzugt geeignete Polymere sind kommerziell verfügbar, beispielsweise unter der  
 Marke Divergan® RS, Divergan® F, Divergan® EF oder Divergan® HM von BASF Ak-  
 35 tiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein, Deutschland, oder unter der Marke Polydor®10,  
 Polyclar®Super R, Polyclar®V, Polyclar®VT, Polyplasdone®XL, Polyplasdone®XL-10,  
 Agrimer®AT oder Agrimer®ATF von International Speciality Products (ISP), Wayne,  
 N.J., USA.

40 In einer weiteren Ausführungsform führt man die Umsetzung in Gegenwart eines in  
 Wasser unlöslichen Polymers, enthaltend

- a) 0 bis weniger als 100 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus
- b) b) 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente
- c) 0 bis weniger als 100 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische,

5 d) 0 bis 100 Gew.-% mindestens eines Vinylamids einer aliphatischen Carbonsäure, oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe erhaltene Monomere,

e) 0 bis 100 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten

10 Amidgruppe oder Estergruppe erhaltene Monomere mit der Maßgabe, dass der Gehalt an Verbindung d) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder der Gehalt an Verbindung e) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder der Gehalt sowohl an Verbindung d), als auch an Verbindung e) mehr als 0

15 Gew.-% beträgt,

wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b), c), d) und e) zu 100 % addieren, durch.

20 Dabei kann man als Vinylheterocyclus vorzugsweise mindestens ein N-Vinylactam oder mindestens ein N-Vinylamidin oder deren Gemische einsetzen.

Als N-Vinylactam kommt vorteilhaft N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam oder deren Gemische in Betracht.

25 Die N-Vinylamidine erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydrolyse von Polymeren, die N-Vinylcarbonsäureamide, beispielsweise N-Vinylformamid oder dessen Derivate, enthalten, und anschließende Reaktion mit Carbonyl-Gruppen enthaltenden Verbindungen: die partiell hydrolysierten Polymere können intra- und intermolekular

30 Amidine bilden durch Reaktion einer Polymer-gebundenen Amingruppe mit einer Carbonylgruppe (einer Formamidgruppe) aus dem Polymer. Durch die Hydrolyse und anschließende Reaktion entstehen cyclische Amidine. Acyclische Amidine können auch hergestellt werden durch Reaktion von Aminen in partiell oder vollständig hydrolysierten Polymeren aus N-Vinylcarbonsäureamiden, mit monomeren, oligomeren oder polymeren Aldehyden, Ketonen oder Ameisensäure bzw. deren Derivaten. Acyclische

35 Amidine sind auch durch Reaktion von nicht oder nur partiell hydrolysierten Polymeren aus N-Vinylcarbonsäureamiden mit monomeren, oligomeren oder polymeren Aminen, Diaminen, Triaminen etc. erhältlich.

40 Als N-Vinylamidin kann man vorzugsweise N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol oder deren Gemische einsetzen.

In einer weiteren Ausführungsform setzt man ein in Wasser unlösliches Polymer, enthaltend

d) 100 Gew.-% mindestens eines N-Vinylamids einer aliphatischen Carbonsäure, oder

5 der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe erhaltene Monomere der Formel  $H_2C=CR^2NR^3C(O)R^1$ , wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1-20</sub>-Alkyl, -Aryl oder -Alkylaryl bedeuten, ein.

10 Als N-Vinylamid kann man vorteilhaft ein N-Vinylamid einer Carbonsäure mit einem bis vier Kohlenstoffatomen einsetzen, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder Isobuttersäure, vorzugsweise Ameisensäure, oder eine Mischung solcher Vinylamide einsetzen. Als Amidkomponente in einem solchen Vinylamid kann man olefinische Amine, in denen mehrere oder vorzugsweise einer der beiden Kohlenstoffe der olefinischen Doppelbindung mehrere, vorzugsweise eine Amingruppe tragen einsetzen. Das Olefin kann vorteilhaft zwei bis sechs Kohlenstoffatome, insbesondere zwei Kohlenstoffatome, tragen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommt als Amidkomponente Vinylamin in Betracht.

15

20 Bevorzugt setzt man als N-Vinylamid N-Vinylformamid; N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid, acyclische Amidine oder deren Gemische ein. In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann man als N-Vinylamid N-Vinylformamid einsetzen.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man die Amidgruppe des Vinylamids teilweise oder vollständig vor, vorzugsweise nach der Herstellung des Polymers, hydrolysieren unter Erhalt eines Polymers mit an die Polymerhauptkette gebundenen Amingruppen.

30 Setzt man als Vinylamid N-Vinylformamid ein, so kann vorteilhaft Polyvinylamin erhalten werden. Als Komponente d) kann man demnach Polyvinylamin einsetzen. Es ist nicht durch Polymerisation des (instabilen) Vinylamins erhältlich, sondern wie vorstehend beschrieben durch Polymerisation von N-Vinylformamid und anschließende Hydrolyse des entstandenen Poly-N-vinylformamids.

35 Solche Polymere und deren Herstellung sind an sich bekannt. Die Hydrolyse kann unter sauren oder basischen Bedingungen durchgeführt werden. Weitere Einzelheiten zur Hydrolyse und den dadurch erhältlichen Verbindungen sind der EP-A 71 050 zu entnehmen, auf die ausdrücklich verwiesen wird.

40 In einer weiteren Ausführungsform setzt man ein in Wasser unlösliches Polymer, enthaltend

e) 100 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltene Monomere ein.

5

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Vinylcarbonsäure eine organische Säure verstanden, bei der eine oder mehrere Carbonsäuregruppen mit einem oder mehreren Kohlenstoffatomen einer olefinischen Doppelbindung verknüpft ist oder sind.

10

Als mindestens eine Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltene Monomere kommen vorteilhaft Vinylcarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen in Betracht, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure.

Erfindungsgemäß können die Carbonsäuregruppen teilweise oder vollständig derivatisiert vorliegen, vorzugsweise in Form der Estergruppe, Amidgruppe oder als Salz.

20

Als Ester kommen vorteilhaft die Ester mit einem aliphatischen Alkohol, vorzugsweise mit einem aliphatischen Alkohol mit einem bis vier Kohlenstoffatomen in Betracht, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, insbesondere Ethanol.

25

In der Amidgruppe kann der Amid-Stickstoff substituiert, beispielsweise durch einen oder zwei aliphatische Gruppen, oder vorzugsweise unsubstituiert sein.

30

Weiterhin können die Carbonsäuregruppen teilweise oder vollständig als Salz vorliegen, insbesondere als Alkali- oder Erdalkalisalz, vorzugsweise als Natrium-, Kalium, Magnesium oder Calcium-Salz.

35

Besonders bevorzugte Vinylcarbonsäuren oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltene Monomere sind Acrylsäure, Acrylamid, Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ester, Alkaliacrylat, Erdalkaliacrylat, Methacrylsäure, Methacrylamid, N-Isopropylmethacrylamid, Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ester, Alkalimethacrylat, Erdalkalimethacrylat, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleimid, Maleinsäure-mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ester, Maleinsäure-di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ester, Monoalkalimaleat, Dialkalimaleat, Fumarsäure, Fumarsäuremonoamid, Fumarsäurediamid, Fumarsäure-mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ester, Fumarsäure-di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ester, Monoalkalifumat, Dialkalifumat oder deren Gemische.

Solche Polymere und deren Herstellung sind an sich bekannt.

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform führt man die erfindungsgemäße Herstellung der 2,2'-Dihydroxy-biphenyle in Gegenwart einer Polymermischung (Poly-

5 merblend) durch, die

- a) ein thermoplastisches Polymer und
- β) in Wasser unlösliche Polymere, bevorzugt solche aus Vinylheterocyclen oder N-Vinylamiden, wobei die N-Vinylamid-Polymeren teilweise oder vollständig zu Ami-

10 nen hydrolysiert sein können, enthält

Bevorzugt enthält die Polymermischung

- a) 1 bis 99, bevorzugt 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Poly-
- 15 mers, und
- β) 1 bis 99, bevorzugt 1 bis 95 Gew.-% eines Polymeren, ausgewählt aus Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly-N-vinylformamid und Polyaminen.

20 Die Polyamine können durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der Amide, z.B. von Poly-N-vinylformamid, erhalten werden, wie oben bereits beschrieben.

Unter thermoplastischen Polymeren sollen amorphe unvernetzte und teilkristalline unvernetzte Polymere verstanden werden. Sie sind schmelzbar und können durch Extrusion, Spritzguss oder im Spinnverfahren verarbeitet werden. In organischen Lösungsmitteln sind sie oft löslich. Sie enthalten sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche. Die Makromoleküllketten gehen dabei durch mehrere Bereiche und stellen so den Zusammenhalt des Polymeren her (siehe z.B. A. Echte, Handbuch der Technischen Polymerchemie, 1. Aufl., 1993, VCH, Weinheim). Geeignete thermoplastische Polymere sind beispielsweise Homo- und Copolymeren des Styrols, Polyolefine, Vinylpolymere, Polyamide, Polyester, Polyacetate, Polycarbonate oder auch Polyurethane und Isomere. Gut geeignet sind z.B. teilkristalline Thermoplaste wie Polyethylen, Polyoxymethylen oder Polypropylen, oder amorphe Thermoplasten wie Polyvinylchlorid oder Polymethacrylat.

35

Besonders bevorzugte thermoplastische Polymere sind die Homo- und Copolymeren des Styrols bzw. anderer vinylaromatischer Verbindungen. Solche Polymere werden nachfolgend zusammenfassend als Styrolpolymere bezeichnet. Sie können mit organischen Resten wie Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Cycloalkyl oder Alkoxy substituiert sein, und/oder funktionelle Gruppen enthalten, z.B. basische Gruppen wie Amingruppen, saure Gruppen wie Sulfonsäuregruppen, sowie deren Konjugate wie Ammonium-, Sul-

fonat- oder Carboxylatgruppen. Dabei können sich die funktionellen Gruppen am aromatischen Styrolring und/oder an den Resten befinden.

Die Styrolpolymere umfassen Homopolystyrol, Copolymeren des Styrols mit Comonomeren wie Acrylnitril, α-Methylstyrol, Malerinsäureanhydrid, Methylmethacrylat und sonstigen üblichen Comonomeren, sowie kautschukhaltige (schlagzäh modifizierte) Styrolpolymere. Solche kautschukhaltigen Styrolpolymere sind z. B. HIPS (high impact polystyrene, mit Butadienkautschuk modifiziertes Polystyrol), ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymer) oder ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylsäureester-Polymer).

10 Die Styrolpolymere können übliche vernetzende Monomere enthalten, üblicherweise in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%. Solche Vernetzer wurden weiter oben bereits genannt. Weiterhin sind als Vernetzer die Divinylester von Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure und Adipinsäure, die Diallylether und Divinylether bifunktioneller Alkohole wie des Ethylenglycols und des Butan-1,4-diols, die Diester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit diesen bifunktionellen Alkoholen, Triallylcyanurat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, sowie die Allylester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, geeignet.

20 Die Polymere aus Vinylheterocyclen oder N-Vinylamiden umfassen neben den Homopolymeren auch Copolymeren aus Vinylheterocyclus und Comonomer, bzw. aus N-Vinylamid und Comonomer. Insbesondere umfasst Poly-N-vinylpyrrolidon Homo- und Copolymeren des N-Vinylpyrrolidons, und Poly-N-vinylformamid umfasst Homo- und Copolymeren des N-Vinylformamids. Geeignete Comonomere wurden bereits genannt.

25 In weiteren, bevorzugten Ausführungsformen führt man die erfindungsgemäße Herstellung der 2,2'-Dihydroxy-biphenyle in Gegenwart von Polymermischungen (Polymerblends) durch, die nachfolgend beschrieben werden,

In einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Herstellung der erfindungsgemäßigen Biphenyle in Gegenwart einer Polymermischung durch, die

30 i) 5 bis 95, bevorzugt 20 bis 95 und besonders bevorzugt 50 bis 95 Gew.-% mindestens eines Styrolpolymers, und

ii) 5 bis 95, bevorzugt 5 bis 80 und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% eines vernetzten oder unvernetzten Poly-N-vinylpyrrolidons,

35 enthält.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform führt man die Herstellung in Gegenwart einer Polymermischung durch, die

- i) 5 bis 95, bevorzugt 20 bis 95 und besonders bevorzugt 50 bis 95 Gew.-% mindestens eines Styrolpolymers, und
- iii) 5 bis 95, bevorzugt 5 bis 80 und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% eines Poly-N-vinylformamids oder eines durch teilweise oder vollständige Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids erhaltenen Polyamins,

5  
enthält.

In einer weiteren Ausführungsform stellt man die erfindungsgemäßen Biphenyle her in  
10 Gegenwart einer Polymermischung, die Styrolpolymer, Poly-N-vinylpyrrolidon und Po-  
ly-N-vinylformamid (oder ein durch Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids erhaltenen  
Polyamin), enthält.

Besonders bevorzugt führt man die Herstellung in Gegenwart einer Polymermischung  
15 durch, die

- i) 2 bis 95, bevorzugt 20 bis 95 Gew.-% mindestens eines Styrolpolymers,
- ii) 2 bis 95, bevorzugt 3 bis 77 Gew.-% eines vernetzten oder unvernetzten Poly-N-  
vinylpyrrolidons, und
- 20 iii) 2 bis 95, bevorzugt 3 bis 77 Gew.-% eines Poly-N-vinylformamids oder eines  
durch teilweise oder vollständige Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids erhaltenen  
Polyamins,  
wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten i), ii) und iii) zu 100 %  
addieren.

25  
enthält.

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform führt man die erfindungsgemäße Her-  
stellung der 2,2'-Dihydroxy-biphenyle in Gegenwart einer Polymermischung (Poly-  
merblend) durch, die ii) ein vernetztes oder unvernetztes Poly-N-vinylpyrrolidon, und iii)  
30 ein Poly-N-vinylformamid, oder das daraus durch teilweise oder vollständige Hydrolyse  
erhaltene Polyamin, enthält.

Besonders bevorzugt enthält eine solche Polymermischung,

- 35 ii) 5 bis 95 Gew.-% eines vernetzten oder unvernetzten Poly-N-vinylpyrrolidons, und
- iii) 5 bis 95 Gew.-% eines Poly-N-vinylformamids oder eines durch teilweise oder  
vollständige Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids erhaltenen Polyamins.

Es versteht sich, dass sich bei allen genannten Mischungen die Gew.-%-Angaben der  
40 Einzelkomponenten, beispielsweise a), b), c), d), e), α), β), i), ii) oder iii), jeweils zu  
100 % addieren.

Die genannten Polymermischungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, beispielsweise durch Extrusion oder andere übliche Mischverfahren.

Die erfindungsgemäße Kupplung der Phenolmoleküle kann man im wesentlichen nach 5 an sich bekannten Verfahren durchführen, beispielsweise wie in US 6,077,979 beschrieben. Dabei kann man das in Wasser unlösliche Polymere vor, während oder nach der Kupplungsreaktion zu der Reaktionsmischung zugeben, wobei eine Zugabe vor der Umsetzung bevorzugt ist.

10 Die Menge an Phenol, bezogen auf Polymer, kann in Abhängigkeit von der Durchführung der Kupplungsreaktion in unterschiedlichen Bereichen optimal gewählt werden. Gibt man das umzusetzende Phenol vor der Kupplungsreaktion vollständig zu, so hat sich eine Menge an Phenol, bezogen auf 1 g Polymer, im Bereich von 10 bis 100 mmol als vorteilhaft herausgestellt. Gibt man das Phenol während der Kupplungsreaktion 15 allmählich zu der Reaktionsmischung, so hat sich eine Menge an Phenol, bezogen auf 1 g Polymer, im Bereich von 50 bis 150 mmol als vorteilhaft erwiesen.

Nach der erfindungsgemäßen Umsetzung kann das Produkt von der Reaktionsmischung nach an sich bekannten Verfahren, wie durch Filtration oder Extraktion, abgetrennt werden.

So kann beispielsweise die Reaktionsmischung filtriert werden unter Erhalt eines Filters und eines Filterkuchens. Aus dem Filterkuchen kann dann das Produkt vorteilhaft durch Extraktion, vorzugsweise mit einem aliphatischen, insbesondere aromatischen 25 Kohlenwasserstoff, wie Benzol, o.Xylol, m-Xylol, p-Xylol, insbesondere Toluol, abgetrennt werden. Aus der erhaltenen Lösung kann dann das Produkt erhalten werden, beispielsweise durch Kristallisation oder Abdestillieren des Extraktionsmittels.

Weiterhin kann das Produkt aus der Reaktionsmischung extrahiert werden, vorzugsweise mit einem aliphatischen, insbesondere aromatischen Kohlenwasserstoff, wie Benzol, o.Xylol, m-Xylol, p-Xylol, insbesondere Toluol. Aus der erhaltenen Lösung kann dann das Produkt erhalten werden, beispielsweise durch Kristallisation oder Abdestillieren des Extraktionsmittels.

### 35 Beispiele

#### Beispiele 1-5

In einem 250 ml Kolben, der ein Thermometer trug und mit einem Teflonblattrührer 40 ausgestattet war (350 Umdrehungen/Min), wurden 0,7 g (2,5 mmol) FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O in 75 ml Wasser vorgelegt und 1,3 g Divergan® RS (Fa. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein, Deutschland) zugegeben. Die Suspension wurde auf eine Temperatur

gemäß Tabelle 1 aufgeheizt. Anschließend wurden 6,1 g (50 mmol) 2,4-Dimethylphenol zudosiert. Die Suspension bestand aus Flocken und ließ sich gut rühren.

Dann wurde ein bestimmtes Volumen (siehe Tabelle 1) von einer 19 Gew. % wässrige Natriumpersulfat Lösung (1 mol Äquivalent/ 180min) mittels einer Pumpe (Metrohm-Dosimat 665) innerhalb der in Tabelle 1 genannten Zeit zudosiert. Nach Zulaufende wurde die Mischung noch 4 Std. gerührt. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 199 ml Toluol zugegeben. Die dreiphasige Suspension wurde über eine Nutsche filtriert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und eingeengt.

Der Rückstand wurde mittels Gas-Chromatographie analysiert und Umsatz, Selektivität und Ausbeute mittels eines Standards bestimmt (siehe Tabelle 1).

#### Vergleichsbeispiel (gemäß US 6077979)

In einem 1000 ml Kolben, der ein Thermometer trug und mit einem Teflonblattrührer ausgestattet war (350 Umdrehungen/Min), wurden 4,18 g (15 mmol)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in 450 ml Wasser vorgelegt. Anschließend wurden 36,8 g (300 mmol) 2,4-Dimethylphenol zudosiert.

Zu der zweiphasigen Mischung wurde eine wässrige Natriumpersulfat Lösung (71,5 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 300 ml Wasser) mittels einer Pumpe (Metrohm-Dosimat 665) innerhalb von 300 min. bei Raumtemperatur zudosiert.

Nach einiger Zeit entstand ein schmieriger Feststoff, der teilweise an der Reaktorwand und dem Rührer klebte und eine effektive Durchmischung des Reaktionsgemisches nicht ermöglichte. Nach Zulaufende wurde die Mischung noch 3 Tage gerührt. Innerhalb dieser Zeit wurde der schmierige Niederschlag hart.

Tabelle 1

30

Bsp.	Zulaufzeit [min]	Peroxid/Phenol [mol/mol]	Temperatur [°C]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]
1	180	1,0	60	100	53	53
2	180	1,0	40	94	75	71
3	90	0,5	60	91	74	67
4	90	0,5	50	90	77	69
5	90	0,5	40	89	77	69

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-biphenyls durch oxidative Kupplung von zwei Phenolmolekülen, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweisen, mittels eines Peroxids in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C, dadurch gekennzeichnet, dass man die Herstellung in Gegenwart eines in Wasser unlöslichen Polymers, enthaltend
  - 5 a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus
  - b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente
  - c) 0 bis 99,8 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische,  
wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b) und c) zu 100 % addieren,
- 15 durchführt..
2. Verfahren zur Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-biphenyls durch oxidative Kupplung von zwei Phenolmolekülen, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweisen, mittels eines Peroxids in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C, dadurch gekennzeichnet, dass man die Herstellung in Gegenwart eines in Wasser unlöslichen Polymers, enthaltend
  - 20 a) 0 bis weniger als 100 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus
  - b) 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente
  - c) 0 bis weniger als 100 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische
  - d) 0 bis 100 Gew.-% mindestens eines N-Vinylamids einer aliphatischen Carbonsäure, oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe erhaltene Monomere
  - 25 e) 0 bis 100 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltene Monomere mit der Maßgabe, dass  
der Gehalt an Verbindung d) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder
  - 30 der Gehalt an Verbindung e) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder  
der Gehalt sowohl an Verbindung d), als auch an Verbindung e) mehr als 0 Gew.-% beträgt,  
wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b), c), d) und e) zu 100 % addieren,
  - 35 durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man das Verfahren bei einer Temperatur im Bereich von 15°C bis 50°C durchführt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Peroxid ein anorganisches Peroxid einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Peroxid ein Persulfat-Anion einsetzt.

10 6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man das Persulfat-Anion in Gegenwart eines Ammonium-, Natrium- oder Kalium-Kations einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei man die Umsetzung in Gegenwart von als Katalysator geeigneten Mengen an Eisen oder einer Eisen-Verbindung durchführt.

15 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man als Phenol 2,4-Dimethylphenol einsetzt unter Erhalt von 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-Tetramethylbiphenyl als 2,2'-Dihydroxy-biphenyl.

20 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man als Vinylheterocyclus mindestens ein N-Vinyllactam oder mindestens ein N-Vinylamidin oder deren Gemische einsetzt.

25 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man als N-Vinyllactam N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam oder deren Gemische einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man als N-Vinylamidin N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol oder deren Gemische einsetzt.

30 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3 bis 11, wobei man ein in Wasser unlösliches Polymer, enthaltend

- a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon als Vinylheterocyclus
- b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente
- c) 0 bis 99,8 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische,

35 wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b) und c) zu 100 % addieren,  
40 einsetzt.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 11, wobei man ein in Wasser unlösliches Polymer, enthaltend

5 d) 100 Gew.-% mindestens eines N-Vinylamids einer aliphatischen Carbonsäure, oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe erhaltene Monomere der Formel  $H_2C=CR^2NR^3C(O)R^1$ , wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1-20</sub>-Alkyl, -Aryl oder -Alkylaryl bedeuten,

10 einsetzt.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 11, wobei man ein in Wasser unlösliches Polymer, enthaltend

15 e) 100 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltene Monomere

20 einsetzt.

15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei man als N-Vinylamid N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid, acyclische Amidine oder deren Gemische einsetzt.

25 16. Verfahren nach Anspruch 14, wobei man als Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltenen Monomere Acrylsäure, Acrylamid, Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ester, Alkaliacrylat, Erdalkaliacrylat, Methacrylsäure, Methacrylamid, N-Isopropylmethacrylamid, Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ester, Alkalimethacrylat, Erdalkalimethacrylat, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinimid, Maleinsäure-mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ester, Maleinsäure-di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ester, Monoalkalimaleat, Dialkalimaleat, Fumarsäure, Fumarsäuremonoamid, Fumarsäurediamid, Fumarsäure-mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ester, Fumarsäure-di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ester, Monoalkalifumat, Dialkalifumat oder deren Gemische einsetzt.

30 35 17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3 bis 16 oder 2 bis 16, wobei man die Herstellung in Gegenwart einer Polymermischung durchführt, die

40 a) ein thermoplastisches Polymer und

5            β) in Wasser unlösliche Polymere aus Vinylheterocyclen oder N-Vinylamiden, wobei die N-Vinylamid-Polymeren teilweise oder vollständig zu Aminen hydrolysiert sein können,  
enthält.

10            18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3 bis 16, wobei man die Herstellung in Gegenwart einer Polymermischung durchführt, die  
i) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines Styrolpolymers, und  
ii) 5 bis 95 Gew.-% eines vernetzten oder unvernetzten Poly-N-vinylpyrrolidons

15            enthält.

20            19. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 16, wobei man die Herstellung in Gegenwart einer Polymermischung durchführt, die  
i) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines Styrolpolymers, und  
iii) 5 bis 95 Gew.-% eines Poly-N-vinylformamids oder eines durch teilweise oder vollständige Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids erhaltenen Polyamins, enthält.

25            20. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3 bis 16 oder 2 bis 16, wobei man die Herstellung in Gegenwart einer Polymermischung durchführt, die  
ii) 5 bis 95 Gew.-% eines vernetzten oder unvernetzten Poly-N-vinylpyrrolidons, und  
iii) 5 bis 95 Gew.-% eines Poly-N-vinylformamids oder eines durch teilweise oder vollständige Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids erhaltenen Polyamins, enthält.

30            21. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3 bis 16 oder 2 bis 16, wobei man die Herstellung in Gegenwart einer Polymermischung durchführt, die  
i) 2 bis 95 Gew.-% mindestens eines Styrolpolymers,  
ii) 2 bis 95 Gew.-% eines vernetzten oder unvernetzten Poly-N-vinylpyrrolidons, und

- iii) 2 bis 95 Gew.-% eines Poly-N-vinylformamids oder eines durch teilweise oder vollständige Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids erhaltenen Polyamins, enthält,
  - 5 wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten i), ii) und iii) zu 100 % addieren.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No

PCT/EP2004/012117

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC / C07C37/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 077 979 A (E. I. DU PONT NEMOURS AND COMPANY) 20 June 2000 (2000-06-20) cited in the application the whole document -----	1-21
A	WO 99/46227 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED) 16 September 1999 (1999-09-16) the whole document -----	1-21
A	JP 2003 171325 A (SUMITOMO CHEM CO LTD.) 20 June 2003 (2003-06-20) the whole document -----	1-21



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2005

Date of mailing of the international search report

07/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Slootweg, A

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012117

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6077979	A 20-06-2000	NONE		
WO 9946227	A 16-09-1999	AU 2851899 A WO 9946227 A1		27-09-1999 16-09-1999
JP 2003171325	A 20-06-2003	NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012117

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGERGENSTANDES

IPK 7 C07C37/11

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 077 979 A (E. I. DU PONT NEMOURS AND COMPANY) 20. Juni 2000 (2000-06-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-21
A	WO 99/46227 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED) 16. September 1999 (1999-09-16) das ganze Dokument -----	1-21
A	JP 2003 171325 A (SUMITOMO CHEM CO LTD.) 20. Juni 2003 (2003-06-20) das ganze Dokument -----	1-21

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31. März 2005

07/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stootweg, A

**INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2004/012117**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6077979	A 20-06-2000	KEINE	
WO 9946227	A 16-09-1999	AU 2851899 A WO 9946227 A1	27-09-1999 16-09-1999
JP 2003171325	A 20-06-2003	KEINE	